

1/9/1

Pg 1-06 2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014420599 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2002-241302/200229

XRAM Acc No: C02-072495

**Rubber-free styrene-acrylonitrile copolymer with a low residual monomer content, obtained by two-stage evaporation of polymer solution using a tube evaporator followed by a strand evaporator**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: EITEL A; KOENIG M; KOHLGRUEBER K; MEYER H; NOTHELLE R; RUDOLPH P; THIEM H; WEYRICH F

Number of Countries: 097 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200200740	A1	20020103	WO 2001EP6837	A	20010618	200229 B
DE 10031766	A1	20020110	DE 1031766	A	20000629	200229
AU 200166074	A	20020108	AU 200166074	A	20010618	200235
EP 1299434	A1	20030409	EP 2001943516	A	20010618	200325
			WO 2001EP6837	A	20010618	

Priority Applications (No Type Date): DE 1031766 A 20000629

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200200740 A1 G 21 C08F-212/10

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

DE 10031766 A1 C08F-212/08

AU 200166074 A C08F-212/10 Based on patent WO 200200740

EP 1299434 A1 G C08F-212/10 Based on patent WO 200200740

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Abstract (Basic): WO 200200740 A1

NOVELTY - Rubber-free copolymers (I) of 65-80 (preferably 68-77) wt% styrene and 20-35 (preferably 23-32) wt% acrylonitrile with a low content of residual monomers, i.e. less than 20 (preferably 10) ppm acrylonitrile, less than 200 (preferably 100) ppm styrene and less than 200 (preferably 100) ppm ethylbenzene.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) a method for the production of (I) with a two-stage evaporation process involving (1) gentle concentration to 99.8% or more by energy input and evaporation and (2) further removal of monomers without intermediate heating; and

(b) apparatus for the production of (I) comprising a tubular evaporator for stage 1, a strand evaporator for stage 2 and equipment for transporting the product solutions.

USE - None given.

ADVANTAGE - High-purity copolymers with a low residual monomer content, produced with relatively simple equipment with a good throughput.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Apparatus for removing residual monomers.

solution of styrene/acrylonitrile copolymer in ethylbenzene and styrene (1)

pumps (2, 6, 14)

tube bank evaporator (3)

separator or cyclone (4)

vapor take-off (5)

central inlet to strand evaporator (7)

pipe manifold (8)

vapor take-off (11)

vertical evaporator (12)

polymer filaments (13)  
polymer melt for further processing (15)  
pp; 21 DwgNo 1/2

Pg 2 of 2

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS -. Preferred Polymers: Copolymers (I)  
with melt flow indices of 3-80, preferably 5-60.

Preferred Method: Stages 1 and 2 are carried out in a tubular  
evaporator and a strand evaporator respectively. Stage 1 is performed  
under vacuum (20-50 mbar, preferably 30 mbar) with an outflow  
temperature of 165-240 (preferably 220) degreesC and a throughput of  
1-10 (preferably 2-5) kg/hour. The pressure in the strand evaporator  
(stage 2) is 0.5-10 (preferably 0.5-2) mbar.

MECHANICAL ENGINEERING - Preferred Apparatus: The tubes in stage 1  
have a length of 1-2.5 m and a diameter of 8-23 mm; these tubes  
preferably contain static mixing elements. The strand evaporator  
comprises a vertical apparatus with a height of 2-10 (preferably 4-5)  
m, containing tubes with a diameter of 1-4 (preferably 2-3) mm  
(preferably conically tapered tubes), supplied from a pipe manifold.  
The tubes can be heated and the throughput per hole is 100-200 g/h..

Title Terms: RUBBER; FREE; STYRENE; ACRYLONITRILE; COPOLYMER; LOW; RESIDUE;  
MONOMER; CONTENT; OBTAIN; TWO; STAGE; EVAPORATION; POLYMER; SOLUTION;  
TUBE; EVAPORATION; FOLLOW; STRAND; EVAPORATION

Derwent Class: A13

International Patent Class (Main): C08F-212/08; C08F-212/10

International Patent Class (Additional): B01D-003/00; B01D-019/00;

B01J-019/24; C08F-006/00; C08F-006/10; C08F-220/44

File Segment: CPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 31 766 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 08 F 212/08**  
C 08 F 220/44  
C 08 F 6/10

②① Aktenzeichen: 100 31 766.9  
②② Anmeldetag: 29. 6. 2000  
④③ Offenlegungstag: 10. 1. 2002

DE 100 31 766 A 1

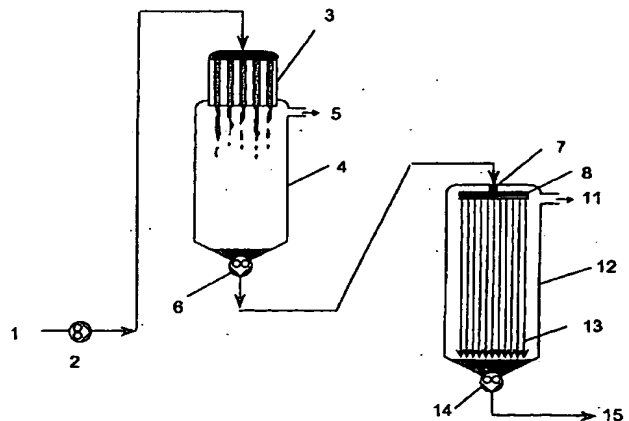
⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Eitel, Alfred, Dr., 41539 Dormagen, DE; Weyrich,  
Frank, Dr., 51371 Leverkusen, DE; Thiem,  
Hans-Jürgen, 41539 Dormagen, DE; Nothelle,  
Ricarda, 51371 Leverkusen, DE; Kohlgrüber,  
Klemens, Dr., 51515 Kürten, DE; Rudolph, Peter,  
Dipl.-Ing., 50374 Erftstadt, DE; König, Michael,  
Dipl.-Ing., 51371 Leverkusen, DE; Meyer, Helmut,  
Dr., 51519 Odenthal, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Kautschukfreie Copolymerisate mit niedrigen Monomerrestgehalten und Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

⑤⑦ Dargestellt und beschrieben sind kautschukfreie Copolymerisate von ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Styrole und Vinylcyanide, enthaltend 65 bis 80 Gewichts-%, bevorzugt 68 bis 77 Gewichts-% Styrol und 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 32 Gew.-%, Acrylnitril sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung. Durch eine schonende, zweistufige Abdampfbehandlung wird erreicht, daß die Copolymerisate wenig Restmonomere, nämlich kleiner 20, bevorzugt 100 ppm, Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Ethylbenzol enthalten. Dazu werden Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8% gebracht und in einer zweiten Stufe ohne Zwischenerhitzung weitere Monomere entfernt.



DE 100 31 766 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft kautschukfreie Copolymerisate mit niedrigen Monomerrestgehalten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung.

[0002] Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren sind aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von ABS-Polymerisaten.

[0003] Polymere weisen stets einen Restanteil von Monomeren, aus welchen sie aufgebaut sind, auf. Häufig ist die Entfernung der Restmonomeren aus den Polymerisaten mit einer thermischen Belastung verbunden, was zu einer unerwünschten Intensivierung der Eigenfarbe führt. Zur Verbesserung der Eigenschaften ist es wesentlich, die Restmonomeren in geeigneter Weise zu entfernen. Diese erzeugen nämlich eine unerwünschte Geruchsbelästigung bei der Verwendung. Ferner bestehen gesundheitliche Bedenken, da viele der Stoffe toxisch sind.

[0004] Produkte mit niedrigen Restmonomergehalten zeichnen sich nicht nur durch geringe Geruchsbelästigung und niedrige ökologische Relevanz aus, sondern verbessern auch die physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat.

[0005] Eine Entfernung von Restmonomeren auf chemischem Weg wird beispielsweise in der EP 0 768 337 A1 beschrieben. Die Entfernung erfolgt durch Zusatz CH-acider organischer Verbindungen. Die chemische Umwandlung von Restmonomeren führt gegebenenfalls zu Produkten mit unerwünschter ökologischer Relevanz, welche den Einsatz der Produkte in der Praxis deutlich erschwert.

[0006] Der gleiche Mangel tritt beim Verfahren zur Reduzierung der Restmonomeren mit ungesättigten Fettsäuren gemäß der US-PS 4 215 024 auf.

[0007] Ein anderes bekanntes Verfahren beschreibt die Reduzierung von Restmonomeren durch Behandlung der Formmassen mit Elektronenstrahlen. Das Verfahren ist jedoch in großtechnischem Maß viel zu aufwendig (DE 28 43 292 A1). Als ebenso aufwendig erweist sich ein durch die EP 0 798 314 A1 vorgeschriebenes Verfahren zur Entfernung von Restmonomeren durch Injektion von superkritischen Lösungsmitteln in die Polymerschmelze.

[0008] Übliche Verfahren basieren auf der Entfernung von Restmonomeren mittels mechanisch unterstützten Systemen. Beispielsweise werden Extruder (US-PS 4 423 960), Entgasungszentrifugen (US-PS 4 940 472) oder Dünnschichtverdampfer (DE 19 25 063 A1) verwendet.

[0009] Alle genannten Verfahren weisen den Nachteil auf, dass schwere bewegte Teile in den Geräten verwendet werden, was zu kostenintensiven, störungs- und verschleißanfälligen Prozessen führt.

[0010] Eine andere weitverbreitete Technik besteht darin, das Material vorzuerhitzen und dann durch Entspannung (Flashen) von Restmonomeren zu befreien. Dieses Verfahren kann ein oder mehrstufig durchgeführt werden (DE 24 00 661 A1). Das Flashen führt jedoch zwangsläufig zu Temperaturspitzen, was zu einer Schädigung des Materials führt.

[0011] Um diesen Mangel zu beheben, wurden Verfahren vorgeschlagen, die Schleppmittel, wie beispielsweise Wasser als zusätzliche Komponente einführen (Vakuum in Forschung und Praxis 1998, Nr. 4 285-293). Dabei kommt es darauf an, das Schleppmittel optimal in die hochviskose Schmelze einzudispersieren, um den Prozess erfolgreich betreiben zu können. Um das zu erreichen, sind spezielle, konstruktiv aufwendige Mischer nötig. Keine Zugabe von Wasser ist nötig, wenn das Polymer bereits in wässriger Phase hergestellt wird. Durch Anlegen von Vakuum und Entgasen

im Vakuum gelingt es, niedrige Restmonomerhalte zu erzielen. Es zeigt sich jedoch, dass Verweilzeiten bis zu einer Stunde nötig sind, um sehr niedrige Restmonomerhalte zu erzielen (DE-OS 25 47 140). Derart lange Temperaturbelastungen führen zu einer nicht zulässigen Farbvertiefung des Materials.

[0012] Ein gattungsgemäßes Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung und Eindampfung von styrolischen/Alkenylnitril-Copolymeren ist aus der DE 33 34 338 A1 bekannt. Dort erfolgt eine kontinuierliche Massenpolymerisation styrolischer und Alkenylnitrilmonomeren in einem Zwei-Stufen-Verfahren, bei welchem in einer ersten Stufe das Verhältnis von styrolischem zu Alkenylnitrilmonomer eingestellt und in einer zweiten Stufe zur Verflüchtigung der flüchtigen Komponenten eine Temperaturbehandlung erfolgt. Es gelingt jedoch auf diese Weise nicht, hochreine Produkte herzustellen. Denn es erfolgt in der ersten Stufe eine Aufkonzentrierung auf ca. 65%, in der zweiten Eindampfstufe wird eine Konzentration von 99,8% erreicht. Eine solche Reinheit entspricht jedoch nicht mehr den heutigen Anforderungen.

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Copolymerisate mit niedrigen Monomerrestgehalten sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, wobei das so hergestellte Produkt eine extreme Reinheit aufweist. Ferner ist erwünscht, dass bei konstruktiv einfachem Aufbau ein guter Durchsatz erzielt wird.

[0014] Hinsichtlich des Endproduktes erfolgt die Lösung dieser Aufgabe durch Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Vinylmonomere"), wie Vinylacetat, Styrol, Alpha-Methylstyrol und Acrylnitril, welche wenig Restmonomere, nämlich kleiner 20, bevorzugt 10 ppm Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm Ethylbenzol enthalten.

[0015] Die Bestimmung erfolgt gaschromatografisch mit der Head Space Methode.

[0016] Überraschend wurde gefunden, dass ohne die oben beschriebenen Nachteile Produkte mit niedrigen Restmonomeren zur Verfügung gestellt werden können, wenn man Lösungen von kautschukfreien Copolymerisaten mittels einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung in einer ersten Stufe in einem Rohrverdampfer auf Konzentrationen von ca. 99,8% bringt und ohne Zwischenerhitzung in einer zweiten Stufe in geeigneter Weise die weitere Entfernung der Monomeren schonend in einem Strangverdampfer durchführt. Im Gegensatz zum gattungsbildenden Stand der Technik wird also bereits in der ersten Stufe eine sehr hohe Reinheit erreicht.

[0017] Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens dadurch gelöst, dass Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8% gebracht und dass ohne Zwischenerhitzung in einer zweiten Stufe weitere Monomere entfernt werden.

[0018] Vorrichtungstechnisch erfolgt die Lösung der Aufgabe durch einen Rohrverdampfer in der ersten Stufe, einem Strangverdampfer in der zweiten Stufe und Einrichtungen zum Fördern der Produktlösungen.

[0019] Erfindungsgemäß werden die oben genannten Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt.

[0020] Insbesondere kommen kautschukfreie Vinylpolymerisate in Frage:

Bevorzugte Vinylpolymerisate (A.1) sind Copolymerisate aus einerseits Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (A.1.1) und andererseits Acrylnitril

(A.1.2).

[0021] Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise 68 bis 77 Gew.-% des Bestandteils A.1.1 und 23 bis 32 Gew.-% des Bestandteils A.1.2.

[0022] Die Bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die durch radikalische Polymerisation, insbesondere Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate A.1 besitzen vorzugsweise Schmelzvolumenindizes von 5 bis 60 cm<sup>3</sup>/10 min. gemessen bei 220°C und 10 kg Belastung, (ISO 1133), entsprechend Gewichtsmitteln der Molmassenverteilungen  $M_w$  von 80 bis 200 kg/mol.

[0023] Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer lediglich ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen

[0024] Fig. 1 einen schematischen Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung und

[0025] Fig. 2 eine bevorzugte Ausführung einer konisch abgesetzten Bohrung in der Rohrwandung des Rohrverteilers.

[0026] Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird eine Lösung 1 eines Copolymerisats von Acrylnitril und Styrol in einem Gemisch von Ethylbenzol und Styrol mit einer Konzentration des Polymers von 60 bis 70%, welches durch Polymerisation in einem Gemisch aus und Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls einem zusätzlichen Lösungsmittel wie Ethylbenzol, Toluol oder Methyllethylketon gewonnen wurde, bei einer Temperatur von 140 bis 165°C mittels einer Zahnradpumpe 2 einem senkrecht stehenden Rohrbündelapparat von oben zugeführt.

[0027] Das darin enthaltene Rohrbündel 3 ist vorzugsweise auf einen Abscheidebehälter oder Zyklon 4 aufgesetzt, in dem die Trennung der in den Rohren entstehenden Gasphase von der Polymerphase erfolgt. Für die Isolierung des Polymers bis zu sehr niedrigen Monomergehalten von kleiner als 0,2%, ist es notwendig, den Druck im Abscheider mittels eines Vakuumsystems auf einen Druck von 50 bis 100 mbar, bevorzugt 20 bis 30 mbar, abzusenken. Im Abscheidebehälter 4 sammelt sich die weitgehend entmonomerisierte Polymerphase im Sumpf. Die Gase werden bevorzugt seitlich oder über eine Kopfleitung 5 abgezogen und der Polymerisation wieder zugeführt.

[0028] Für die erfindungsgemäß schonend erfolgende Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung wird der Rohrbündelverdampfer mit flüssigen oder dampfförmigen Wärmeträgern beheizt. Die Beheizung erfolgt so, dass die Temperatur im Ablauf 165 bis 240°C, bevorzugt 220°C, beträgt. Die Mantelheizung weist Temperaturen von 190 bis 240°C, bevorzugt 220 bis 230°C, auf.

[0029] Eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass innerhalb der Rohre keine Blenden oder Verengungen vorgesehen sind, d. h. der Druckverlust der Strömung in den Rohren ist gering. Er beträgt in Abhängigkeit von Beheizungstemperatur, Viskosität des Polymers, Durchsatzes und Rohrgeometrie weniger als 10 bar, bevorzugt weniger als 5 bar (abs).

[0030] Durch den geringen Druck im Rohr beginnt bei genügend hoher Beheizungstemperatur das Eindampfen der Lösung bereits innerhalb der Rohre, bevorzugt kurz nach Eintritt der Lösung in die Rohre. Durch die einsetzende Verdampfung entsteht ein voluminöser Schaum, wodurch die Verweilzeit in den Rohren im Vergleich zur einphasigen Strömung stark verringert wird. Überraschenderweise wird durch die Zweiphasigkeit der Wärmeübergang im Vergleich zur Einphasigkeit verbessert, wodurch gute Eindampfergebnisse bei gleichzeitig geringen Beheizungstemperaturen realisierbar sind. Durch die beim Verdampfen einsetzende Siedekühlung wird im Vergleich zur Flashverdampfung eine

Überhitzung des Produktes vermieden. Dadurch, dass die Zweiphasigkeit innerhalb der Rohre mit ihrem positiven Einfluss auf Wärmeübergang, Verweilzeit und Produkttemperatur (Siedekühlung) auftritt, ist eine schonende Eindampfung, d. h. mit geringer Temperaturbelastung und kurzen Verweilzeiten gewährleistet.

[0031] Der Durchsatz Polymer pro Rohr beträgt 1 bis 10 kg/h bevorzugt, 2 bis 5 kg/h. Die Rohrlänge beträgt vorzugsweise 1 bis 2,5 m, der Rohrdurchmesser bevorzugt 8 bis 23 mm. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs können auch statische Mischer, (z. B. Typ Kenics) in den Rohren vorgesehen sein. Die Mischer haben zusätzlich den Vorteil, dass innerhalb der Rohre eine Durchmischung stattfindet und damit eine Überhitzung wandnaher Schichten vermieden wird.

[0032] Zur gleichmäßigen Verteilung des in das Rohrbündel 3 eintretenden Stoffstroms auf die einzelnen Rohre in dem beschriebenen Rohrbündelapparat, kann optional eine Verteilerplatte (Lochplatte), die in dem Raum vor den Rohren einen erhöhten Druckverlust bewirkt, oberhalb des Rohreintritts montiert werden.

[0033] Der Restgehalt an Monomeren im Produkt beträgt bereits nach dem Passieren des Rohrbündelverdampfers erfindungsgemäß 1000 bis 2000 ppm.

[0034] Das auf diese Restgehalte isolierte Produkt wird im Sumpf des Abscheiderbehälters 4 gesammelt und mit einer Zahnrad- oder Schneckenpumpe 6 aus dem Abscheider ausgetragen und zum folgenden Strangverdampfer gefördert.

[0035] In diesem wird in einer besonderen Ausführungsart das Produkt von einem Zentralrohr 7 über einen Rohrverteiler 8 auf eine Vielzahl einzelner Rohre 9 verteilt, welche in einer besonderen Ausführungsform konisch verlaufende oder, wie in Fig. 2 dargestellt, abschnittsweise konisch verlaufende Bohrungen 10 aufweisen. Bevorzugt betragen der Durchmesser der  $d_1$  der oberen Bohrung 5 bis 10 mm und seine Länge  $b_1$  5 bis 30 mm und der Durchmesser  $d_2$  der unteren Bohrung 0,5 bis 5 mm bei einer Abschnittslänge  $L_2$  von 2 bis 10 mm.

[0036] Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Verteilung der Lösung über die Rohre werden diese beheizt. Der Rohrverteiler 8 befindet sich am oberen Ende eines auf einen Absolutdruck von 0,5 bis 10 bevorzugt 0,5 bis 2 mbar über einen Brüdenabzug 11 evakuierten senkrecht stehenden, mantelbeheizten Behälters 12 mit einer Höhe von 2 bis 10 m, bevorzugt 4 bis 5 m. Zwischen dem Boden des Behälters und den Löchern des Rohrverteilers 8 bilden sich dünne, stabile Polymerfäden 13 aus. Das Polymer entgast auf dem Weg zum Behälterboden bei einer durchschnittliche Verweilzeit von weniger als 15 sec.

[0037] Erfindungsgemäß werden pro Loch mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm, bevorzugt von 2 bis 3 mm, eine Produktmenge von bevorzugt 100 bis 200 g/h durchgesetzt. Das Produkt sammelt sich im vorzugsweise konischen Sumpf des Behälters 12, es wird mit einer Zahnrad- oder Schneckenpumpe 14 zu einer Granulierung oder zur Weiterverarbeitung als Schmelze 15 gefördert. Die Restgehalte an Monomeren betragen nach diesem Entgasungsschritt weniger als 100 ppm Styrol, weniger als 100 ppm Ethylbenzol und weniger als 10 ppm Acrylnitril.

#### Beispiel

[0038] Eine durch radikalische Massepolymerisation hergestellte SAN Lösung einer Zusammensetzung von 65 Gew.-% SAN, 18 Gew.-% Styrol und 17 Gew.-% Ethylbenzol wurden in einem Rohrbündelapparat mit 700 Rohren eingedampft. Die Temperatur der Lösung am Eintritt betrug 165°C, der Durchsatz SAN/Rohr 1,5 kg/h. Die Rohrlänge

betrug 1 m, der Innendurchmesser der Rohre 23 mm. Innerhalb der Rohre waren Statikmischer vom Typ Kenics eingebaut. Der Druck im auf das Rohrbündel folgenden Abscheider betrug 55 mbar.

[0039] Die Höhe des Strangverdampfers betrug 4 m, der Durchsatz SAN pro Loch 105 g/h (10 000 Löcher). Der Druck im Abscheider wurde bei 3 mbar gehalten. Der Rohrverdampfer incl. Abscheider und der Strangverdampfer wurden einheitlich mit 230°C beheizt. Die erzielten Restgehalte nach dem Strangverdampfer betrugen: 5 ppm Acrylnitril, 50 ppm Ethylbenzol und 70 ppm Styrol. Der Druckverlust über die Rohre des Rohrbündelapparates betrug 2 bar. Der Acrylnitrilgehalt des Polymers betrug 28%, der Meltindex 54 cm<sup>3</sup>/10 min bei 220°C.

#### Patentansprüche

1. Kautschukfreie Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Styrole und Vinylcyanide, enthaltend 65 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt 68 bis 77 Gewichtsprozent Styrol und 20 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 23 bis 32 Gew.-%, Acrylnitril **dadurch gekennzeichnet**, dass sie wenig Restmonomere, nämlich kleiner 20, bevorzugt 10 ppm, Acrylnitril und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Styrol und kleiner 200, bevorzugt 100 ppm, Ethylbenzol enthalten. 20
2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Schmelzindizes 3 bis 80, bevorzugt 5 bis 60 aufweisen. 30
3. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten mit niedrigem Monomerrestgehalt, wobei die Aufkonzentrierung zweistufig erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungen der Produkte in einer ersten Stufe einer schonenden Aufkonzentrierung durch Energieeintrag bei gleichzeitiger Verdampfung auf Konzentrationen von größer/gleich 99,8% gebracht und dass ohne Zwischenerhitzung in einer zweiten Stufe weitere Monomere entfernt werden. 35
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als erste Stufe ein Rohrverdampfer und als zweite Stufe ein Strangverdampfer eingesetzt werden. 40
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beheizung in der ersten Stufe so erfolgt, dass die Ablauftemperatur 165 bis 240°C, bevorzugt 220°C, beträgt. 45
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Vakuum in der ersten Stufe 20 bis 50 mbar, bevorzugt 30 mbar, beträgt. 50
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz durch die Rohre in der ersten Stufe 1 bis 10 kg/h, bevorzugt 2 bis 5 kg/h, beträgt. 55
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Strangverdampfer ein Vakuum von 0,5 bis 10 mbar, bevorzugt 0,5 bis 2 mbar, herrscht. 60
9. Vorrichtung zur Herstellung von Copolymerisaten mit niedrigem Monomerrestgehalt zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 3 bis 8, gekennzeichnet durch einen Rohrverdampfer in der ersten Stufe, einem Strangverdampfer in der zweiten Stufe und Einrichtungen zum Fördern der Produktlösungen. 65
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Rohre in der ersten Stufe bevorzugt 1 bis 2,5 m und der Innendurchmesser 8 bis 23 mm beträgt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in den Rohren statische Mischelemente vorgesehen sind.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt im Strangverdampfer über einen Rohrverteiler auf Rohre mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 1 bis 4 mm, bevorzugt 2 bis 3 mm, aufgebracht werden und sich diese Rohre in einem senkrecht stehenden Apparat mit einer Höhe von 2 bis 10 m, bevorzugt 4 bis 5 m, befinden.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bohrungen sich konisch verjüngen.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchsatz pro Loch 100 bis 200 g/h beträgt.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dass die Rohre beheizt werden können.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

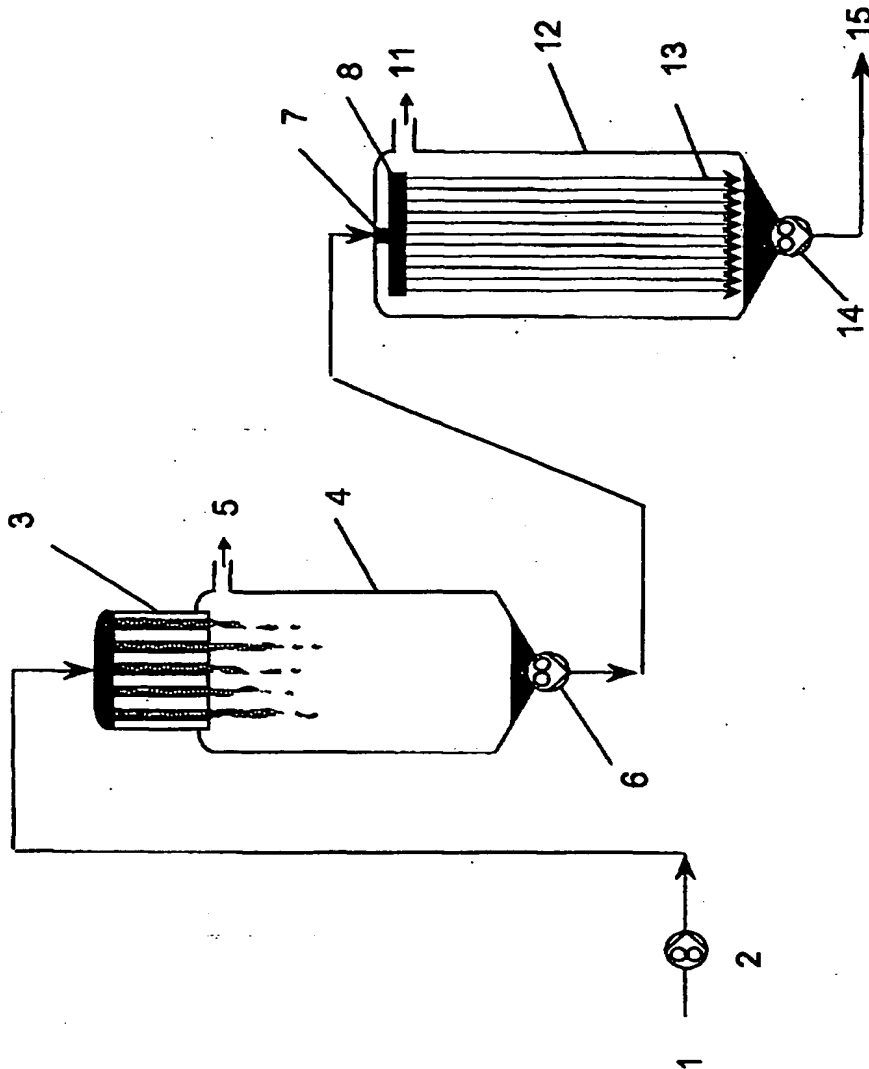


Fig. 1

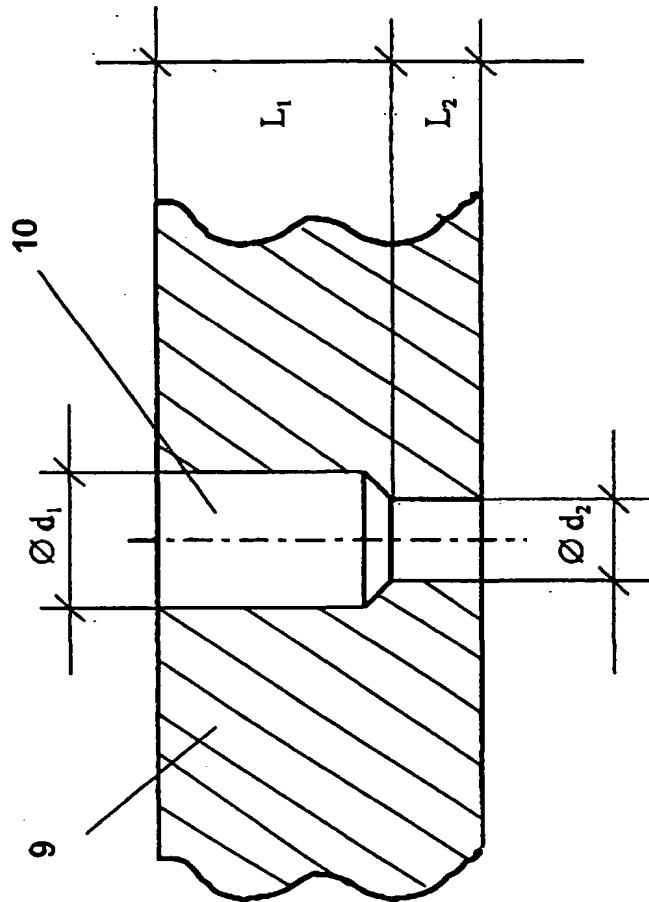


Fig. 2